

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-009955

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl.

G02B 6/13  
G03F 7/004  
G03F 7/40  
H01L 21/027

(21)Application number : 10-175960

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 23.06.1998

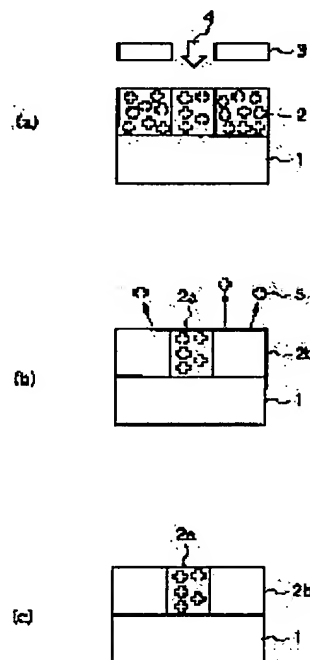
(72)Inventor : HIRAOKA TOSHIRO  
MATSUMOTO KAZUNORI  
HAYASE SHUJI

## (54) PATTERN FORMING METHOD OF METAL OXIDE THIN FILM AND COMPOSITION FOR FORMATION OF METAL OXIDE THIN FILM PATTERN

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a forming method of a metal oxide thin film pattern by which distribution of refractive index in an inorg. optical waveguide, photonic band and interference mirror having small transmission loss and excellent heat resistance can be produced and which is advantageous for the surface imaging process in semiconductor microfabrication and for the formation of a fine metal wiring pattern.

**SOLUTION:** The forming method of a metal oxide thin film pattern includes a process to form a photosensitive layer 2 containing a subliming org. metal complex and a silicon polymer compd., a process to selectively expose a specified region of the photosensitive layer 2 to form a latent image of a thin film pattern, and a process to heat and dry the photosensitive layer having the formed latent image of the thin film pattern and to remove the subliming org. metal complex 5 in an unexposed part 2b.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.05.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

BEST AVAILABLE COPY

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-9955

(P2000-9955A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 2 B 6/13		G 0 2 B 6/12	M 2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/004	5 0 1	G 0 3 F 7/004	5 0 1 2 H 0 4 7
	7/40		5 2 1 2 H 0 9 6
H 0 1 L 21/027	5 2 1	H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-175960

(22) 出願日 平成10年6月23日 (1998. 6. 23)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 平岡 俊郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 松本 一紀

神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

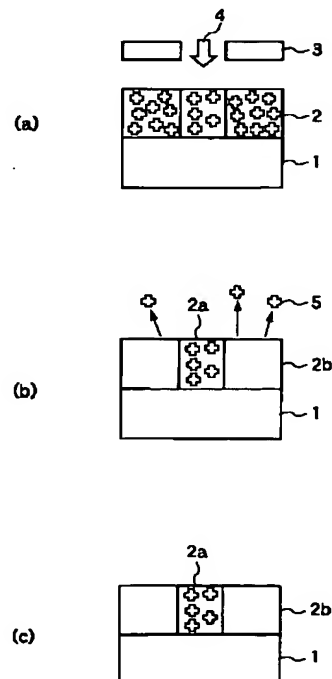
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属酸化物薄膜のパターン形成方法および金属酸化物薄膜パターン形成用組成物

## (57) 【要約】

【課題】 伝搬損失が小さく、耐熱性に優れた無機系の光導波路やフォトニックバンド、干渉鏡などの屈折率分布を形成でき、かつ半導体微細加工における表面イメージング工程や、微細金属配線パターンの形成に有用な、金属酸化物薄膜パターンの形成方法を提供する。

【解決手段】 基材上に、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含む感光層を形成する工程、前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの潜像を形成する工程、および前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程を具備する金属酸化物薄膜パターンの形成方法である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含む感光層を形成する工程、前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの潜像を形成する工程、および前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程を具備する金属酸化物薄膜のパターン形成方法。

【請求項2】 前記昇華性有機金属錯体はアセチルアセトン錯体誘導体である請求項1に記載の金属酸化物薄膜 10 パターンの形成方法。

【請求項3】 昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含有する金属酸化物薄膜パターン形成用組成物。

【請求項4】 基材上に、昇華性有機金属錯体を含む感光層を形成する工程、前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの潜像を形成する工程、前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程、 20 および前記加熱乾燥後の感光層の露光部に金属を析出させる工程を具備する金属微細パターンの形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属酸化物薄膜パターンの形成方法に係り、特に、光ファイバー、光導波路、半導体レーザー（LD）、フォトダイオード（PD）またはレンズ等の光学素子に光結合される光導波路、あるいはフォトニックバンド、干渉鏡など微細かつ 30 周期的屈折率分布パターンや、微細金属パターン形成や半導体微細加工に用いられる表面イメージング法に適用できる金属酸化物薄膜パターンの形成方法、およびこれに用いられる組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の高速広帯域通信システムに向けた光・電気混載マルチチップモジュールなどや光インターコネクション技術への応用を目的とした表面実装型の光導波路の開発が精力的に行なわれている。こうした光導波路は、配線長が数ミリ以下のチップ内配線から数センチ程度のモジュール内配線、さらには数10センチ程度の 40 ボード内光配線まで、幅広い応用が期待されている。このような光配線は、電磁ノイズの影響を受け難く、また電磁ノイズの発生量が非常に小さい。しかも、信号遅延などによる処理速度の低下を大幅に抑制することができるなど、今後重要性がさらに高まっていくことが予想される。

【0003】上述したような表面実装型の光導波路としては、有機材料から無機材料にいたるまで様々なものが検討されている。例えば、アクリル樹脂などの有機高分子を用いたものは比較的容易に成形加工が可能であり、 50

非線形光学色素などを劣化させないような低温での加工プロセスが行なうことが可能であるといった利点を有している。しかしながら、アクリル樹脂などの有機高分子は耐熱性に劣っており、ポリイミドなどを用いたところで耐熱性は十分に改善されていないのが現状である。また、一般に多くの有機化合物中に存在する炭素－水素結合に起因する赤外線吸収のために、赤外領域での伝搬損失が大きい。炭素－水素結合を炭素－フッ素結合に置換することによって伝搬損失を低減することができるものの、この場合にはコストの面で問題がある。

【0004】一方、二酸化ケイ素を主体とした無機系の光導波路は、耐熱性に優れ、赤外領域の伝搬損失も低いなど優れた特性を有している。しかしながら、一般的な二酸化ケイ素系の光導波路の製造方法には、CVD工程やRIE工程などを含む多段階の複雑なリソグラフィー工程が必要とされる。

【0005】以上のような点から、光学的特性が優れた無機系光導波路を簡便に低コストでかつ比較的低温で製造する加工プロセスが求められている。こうした加工プロセスとしては、例えば、アセチルアセトンなどの有機配位子で修飾することにより反応性を抑制した金属酸化物ゾルを基板に塗布して感光層を形成し、パターン露光により有機配位子を光分解して露光部のゲルの架橋を進 行させ、未露光部を洗浄剥離することによって金属酸化物のネガパターンを得る方法が提案されている（新毛ら、Jpn. Appl. Phys., 33, L1181（1994））。さらに、ポリシラン膜をパターン露光して、光酸化した露光部に選択的に金属酸化物ゾルを浸透させた後、全面露光してポリシランを酸化し、最後に 洗浄により除去して金属酸化物薄膜パターンを形成する方法が開示されている（特開平7-92695号公報）。これらの方法は、比較的簡便な工程で金属酸化物パターンを形成することができるものの、空気層をクラッドとする以外は、クラッド層を別途作製しなければならない。また後者の手法においては、ポリシランの側鎖に結合した炭化水素基が残留して伝搬損失が大きくなるおそれがあり、さらにゾル中に水酸基などの反応性基が必要なため、ゾル液の保存安定性が問題となっていた。

【0006】また上述したような溶剤現象を用いる方法では、フォトニックバンド構造や干渉鏡など、膜厚方向に周期的な屈折率変化が必要とされる素子を製造することは極めて困難である。例えば、多層型の光・電気混載チップなどの場合には、基板に対して垂直方向に光を取り出すために、基板に対して45°の角度に形成された反射鏡が必須である。こうした反射鏡としては、反射効率を高めるために周期的な屈折率分布を有する干渉鏡が好ましい。しかしながら、干渉鏡を基板に対して45°に設置するには、導波路膜の所望の部位に膜厚方向から45°傾いた方向に微細な屈折率分布を形成する必要がある。しかしながら、従来のCVD工程やRIE工程等

を用いる方法や溶剤現像方式では、そのような立体的な屈折率分布を形成することが非常に困難であった。

【0007】溶剤現像を用いずに無機物質中に屈折率分布を形成する方法として、感光性有機金属化合物を含浸させた金属多孔質膜を用いる方法が開示されている（SPIE予稿集、2288、580～588（1994））。この方法では、ゾルゲル法によって形成した金属酸化物の多孔質膜に光反応性の有機金属化合物を含浸させることによって感光性の膜を形成し、この膜をパターン露光して露光部の感光性有機金属化合物を光分解する。光分解された露光部の金属化合物は、多孔質膜と化学結合し、一方未露光部の有機金属化合物は加熱などの手法により揮発する。このため露光後加熱すると、露光部は有機金属化合物に由来する金属種が金属酸化物マトリックス中にドーブされた状態となり、屈折率パターンを形成することができる。

【0008】この方法を用いることによって溶剤現像することなく、無機物質中に屈折率分布を形成することが可能である。しかしながら、ゾルゲル膜を形成するためのゾルゲル溶液は保存安定性が十分でなく、金属多孔質膜を緻密化するには70℃以上という高温での熱処理が必要であるので、プラスチック基板を用いることができなかった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の無機系光導波路の製造方法では、CVD工程やRIE工程を含む複雑かつ比較的高温のプロセスが必要とされている。塗布工程を含んだ製造方法の場合にはクラッド層を別途作製する必要があり、伝搬損失もポリシラン側鎖の残留に起因して大きい。また、ゾル液は十分な保存安定性を有していないので、工程管理や品質管理が煩雑であり、加えて、フォトリソバンドや干渉鏡など膜厚方向の立体的な微細屈折率分布を形成することは極めて困難であった。

【0010】そこで本発明は、伝搬損失が小さく、耐熱性に優れた無機系の光導波路やフォトリソバンド、干渉鏡などの屈折率分布を形成でき、かつ半導体微細加工における表面イメージング工程や微細金属配線パターンの形成に有用な、金属酸化物薄膜パターンを簡便に形成し得る方法を提供することを目的とする。

【0011】また本発明は、上述したような金属酸化物薄膜パターンを形成するための組成物を提供することを目的とする。さらに本発明は、半導体微細加工における微細金属配線パターンを簡便に形成し得る方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、基材上に、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含む感光層を形成する工程、前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの

潜像を形成する工程、および前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程を具備する金属酸化物薄膜のパターン形成方法を提供する。

【0013】また本発明は、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含有する金属酸化物薄膜パターン形成用組成物を提供する。さらに本発明は、基材上に、昇華性有機金属錯体を含む感光層を形成する工程、前記感光層の所定の領域を選択的に露光して、薄膜パターンの潜像を形成する工程、前記薄膜パターンの潜像が形成された感光層を加熱乾燥して、未露光部の昇華性有機金属錯体を除去する工程、および前記加熱乾燥後の感光層の露光部に金属を析出させる工程を具備する金属微細パターンの形成方法を提供する。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明のパターン形成方法において、基材上に形成された感光層の所定の領域を選択的に露光すると、露光部の感光層中に含有される昇華性有機金属錯体は光分解などにより昇華性を損失する。同時に加水分解などの反応を経て、昇華性有機金属錯体はマトリックスのケイ素系高分子化合物と結合し、感光層に潜像が形成される。しかる後に感光層を加熱乾燥、好ましくは真空加熱乾燥すると、感光層の未露光部においては昇華性有機金属錯体が昇華してケイ素系高分子化合物からなるマトリックスから除去される。一方、感光層の露光部では昇華性有機金属錯体は分解しているため加熱しても昇華せず、その中心金属が酸化物などの形態で残留する。この結果、感光層の露光部は、昇華性有機金属錯体の中心金属元素でケイ素系高分子化合物がドーピングされた状態となり、未露光部ではこのような状態は生じない。こうして、感光層の露光部と未露光部とで、屈折率分布型の光導波路パターン等への応用が可能な金属酸化物薄膜のパターンを形成することができる。この際、昇華性有機金属錯体が分散するマトリックスは多孔質でない微密な樹脂層であるために、加工精度がよく、微細なパターンも形成可能となる。

【0015】本発明の金属酸化物薄膜パターンの形成方法においては、まず、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含有する感光層を基材上に形成する。基材は平面状でも曲面状でもよく、その材質も何等限定されない。例えば、シリコン基板や石英基板等、金属酸化物薄膜パターンがその上に形成され得る任意の基材を用いることができる。

【0016】昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを含有する感光層は、例えば本発明の金属酸化物薄膜パターン形成用組成物を用いて形成することができる。ここで、本発明のパターン形成用組成物について説明する。

【0017】本発明の組成物に配合され得る昇華性有機金属錯体としては、配位子の構造や中心金属の種類につ

10

20

30

40

50

いて特に限定されないが、常温あるいは減圧下、50℃から200℃程度の加熱温度で昇華するものが望ましい。さらに空気中において安定で、昇華温度において分解反応が同時進行しないものがよい。

【0018】具体的には、昇華性有機金属錯体としては、例えばアセチルアセトン錯体などのβ-ジケトン錯体類が挙げられ、以下に示すような錯体は適切な昇華性を有しているので良好に用いられる。Al(AA)<sub>3</sub>、Be(AA)<sub>2</sub>、Ca(AA)<sub>2</sub>、Cd(AA)<sub>2</sub>、Co(AA)<sub>3</sub>、Cr(AA)<sub>3</sub>、Cu(AA)<sub>2</sub>、Eu(AA)<sub>3</sub>、Fe(AA)<sub>3</sub>、Ga(AA)<sub>3</sub>、In(AA)<sub>3</sub>、La(AA)<sub>3</sub>、Mg(AA)<sub>2</sub>、Mn(AA)<sub>2</sub>、Pb(AA)<sub>2</sub>、Pt(AA)<sub>2</sub>、Rh(AA)<sub>3</sub>、Ru(AA)<sub>3</sub>、Sc(AA)<sub>3</sub>、Th(AA)<sub>4</sub>、UO<sub>2</sub>(AA)<sub>2</sub>、Zn(AA)<sub>2</sub>、およびZr(AA)<sub>4</sub>等である。なお、AAはアセチルアセトナト配位子を示している。

【0019】これらのアセチルアセトナト錯体は、末端メチル基の代わりにトリフルオロプロピル基が導入されていてもよい。上述した錯体のなかでも、Al(AA)<sub>3</sub>、In(AA)<sub>3</sub>、La(AA)<sub>3</sub>、Mg(AA)<sub>2</sub>、Th(AA)<sub>4</sub>、およびZr(AA)<sub>4</sub>は、昇華性に優れている点から特に好ましい。

【0020】昇華性有機金属錯体は、ケイ素系高分子化合物との組合せや用途などに応じて適宜選択して用いることができる。本発明を高コントラストのパターン、例えば光導波路に適用する場合、露光部と未露光部とでの屈折率差を大きくすることが望まれる。そのためには、昇華性有機金属錯体の金属種としては、その金属種が単独で金属酸化物を形成した際の屈折率とケイ素酸化物の屈折率との差が、できるだけ大きいものであることが好ましい。

【0021】本発明のパターン形成用組成物中における昇華性有機金属錯体の含有量は特に限定されないが、含有率が低すぎる場合には、露光後の感光層における露光部と未露光部とで十分な屈折率差が得られない。一方、含有量が多すぎる場合には昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とが相分離して、不均一になるおそれがある。このように不均一となると、例えば光導波路に用いる場合には、光学特性が著しく悪化してしまう。また、本発明を表面イメージング法に適用する場合も、リソグラフィーパターンの解像度が極端に低下してしまう。一般には、昇華性有機金属錯体の含有量は、ケイ素系高分子化合物に対して1～50%であることが好ましく、さらには5～15%であることがより好ましい。ただし、本発明を微細金属配線パターンの形成に適用する場合には、その限りではない。金属配線下地となる金属酸化物薄膜と金属配線パターンとの密着性を高めることができるので、昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物などのマトリックスとは、ある程度相分離している

ことが望まれる。相分離のためには、昇華性有機金属錯体の含有量をケイ素系高分子化合物などのマトリックス成分に対して1～1000%程度とすることが好ましく、さらに好ましくは50～200%である。

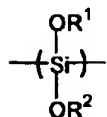
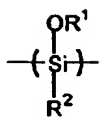
【0022】本発明のパターン形成用組成物に含有されるケイ素系高分子としては、例えば、無機または有機ケイ素系高分子化合物、ケイ素系クラスターなどが挙げられる。

【0023】無機または有機ケイ素系高分子化合物としては、例えばポリシラン類、ポリシロキサン類、およびポリシラザン類などが挙げられ、その分子量は特に限定されないが、500～5,000,000であることが好ましく、10,000～1,000,000であることがより好ましい。500未満の場合には、成膜性が充分でなく、また分解、揮発してしまうおそれがある。一方、5,000,000を越えると、塗布する際に溶媒への溶解性が悪化するおそれがある。ポリシラン類やポリシロキサン類の主鎖は直鎖状でも分岐状、ラダー状、デンドリマー状でもよい。ただし、昇華性有機金属錯体の昇華を円滑に行なうためには、ポリシラン類の主鎖は直鎖状あるいはデンドリマー状であることが好ましく、ネットワーク状のものよりも高コントラストで良好なパターンを形成することができる。また、ポリシラン類は、露光時あるいは加熱時に酸化されて体積が膨張する。これが同時に起こる架橋三元化による体積収縮を相殺することになるため、体積変化に起因したパターンの歪みやクラックなどの発生は抑制されて、良好なパターンを形成することができる。

【0024】特に、側鎖にアルコキシ基を有するポリシラン類やポリシロキサン類は、膜中に残留する有機基を少なくすることができるので、膜の耐熱性を向上させるのに有効である。また本発明を光導波路に適用する場合には、伝搬損失を低減することが可能となる。側鎖にアルコキシ基を有するポリシラン類やポリシロキサン類としては、下記一般式(I)、(II)で表わされる繰り返し単位を有するポリシラン類、および下記一般式(III)、(IV)で表わされる繰り返し単位を有するポリシロキサン類が挙げられる。

【0025】

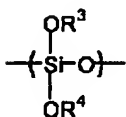
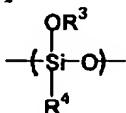
【化1】



(上記一般式 (I), (II) 中、 $\text{R}^1$  および  $\text{R}^2$  は、水素原子、または炭素数 1~15 の置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選択され、同一でも異なってもよい。)

【0026】

【化2】



(上記一般式 (III), (IV) 中、 $\text{R}^3$  および  $\text{R}^4$  は、水素原子、または炭素数 1~15 の置換もしくは非置換のアルキル基、アリール基、アラルキル基から選択され、同一でも異なってもよい。)

前記一般式 (I) ~ (IV) 中に  $\text{R}^1$  ~  $\text{R}^4$  として導入され得る非置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ターシャリブチル基、イソブチル基、ノルマルブチル基、およびヘキシル基等が挙げられる。

【0027】これらのアルキル基に導入されて置換アルキル基を形成し得る置換基としては、例えば、トリフルオロメチル基、水酸基、アルコキシ基、カルボニル基、シアノ基、およびニトロ基等が挙げられる。

【0028】また、非置換のアリール基としては、例えばフェニル基およびナフチル基等が挙げられ、非置換のアラルキル基としては、例えば、フェニルエチル基およびフェニルプロピル基等が挙げられる。

【0029】こうした非置換のアリール基およびアラルキル基には、上述したような置換基が導入され得る。また、側鎖として水素原子を有するポリシラン類またはポリシロキサン類は、加熱により  $\text{Si}-\text{H}$  結合が酸化されて架橋するので、有機基の残留量を少なくすることがで

きる。

【0030】ケイ素系クラスターとしては、例えばシルセスキオキサン類などのかご状ポリシロキサンなどが用いられる。クラスターの分子量は特に限定されないが、300~3,000であることが好ましく、400~1,000であることがより好ましい。300未満の場合には成膜性が充分でなく、昇華性有機金属錯体を昇華させるときに揮発してしまうおそれがある。一方、3,000を越えると、塗布性、溶媒可溶性が悪化するおそれがある。

【0031】なお、本発明の組成物には、上述した成分に加えてさらに光酸発生剤や光塩基発生剤が含有されていてもよい。光酸発生剤とは、光の照射により酸を発生する化合物であり、例えばトリフェニルスルホニウムトリフレートのようなトリフェニルスルホニウム塩、ナフタルイミジルカンファースルフォネートのようなナフタルイミジル塩等が挙げられる。光酸発生剤を配合する場合は、その配合量は、ケイ素系高分子化合物に対して 0.1~5%程度とすることが好ましい。

【0032】また、光塩基発生剤は、光の照射により塩基を発生する化合物であり、例えばオルトニトロフェニルメチル基を有するみどり化学社製 (商品名NBC-1) のような光塩基発生剤等が挙げられる。光塩基発生剤を配合する場合は、その配合量は、ケイ素系高分子化合物に対して 0.1~5%程度とすることが好ましい。

【0033】本発明のパターン形成用組成物は、ケイ素系高分子化合物に所定の割合で昇華性有機金属錯体を配合し、必要に応じて光酸発生剤等を加えて、乳酸エチル、酢酸エチル、PGMEA等のエステル類、キシレン、トルエン、アニソール、テトラヒドロフラン、および塩化メチレン等の溶媒に溶解して溶液として用いられる。この溶液をディッピング法、スピンコート法、ドクターブレード法、またはソルベントキャスト法などによって基材上に塗布して塗膜を形成し、得られた塗膜を60~150℃程度で0.5~5分程度加熱することによって溶媒を除去して感光層が形成される。感光層の膜厚は、塗布溶液濃度、塗布条件や用途等に応じて適宜決定することができ、例えば、0.1~10μm程度とすることができる。

【0034】あるいは感光層は、上述したような昇華性有機金属錯体とケイ素系高分子化合物とを共蒸着することによって基材上に形成してもよい。本発明の金属酸化物薄膜パターン形成方法においては、上述したように基材上に形成された感光層の所定の領域に光を照射するパターン露光、次いで加熱乾燥という処理が施される。

【0035】ここで図面を参照して、本発明のパターン形成方法を説明する。図1は、本発明の金属酸化物薄膜パターン形成方法の一例の概略を表わす工程断面図である。

【0036】まず、図1(a)に示すように、基板1上

に形成された感光層2に対し、例えば所定のパターンを有するマスク3を介して露光光4を照射してパターン露光を行なう。なお、マスクを用いずに、レーザー光源等で感光層2を直接走査してパターン露光を行なってもよい。

【0037】露光光4を照射する光源は、感光層2を感光させるものであれば任意の光源を用いることができる。換言すれば、露光に用いる光4は、感光層2中に含有される昇華性有機金属錯体を分解または変性して昇華性を消失または抑制するもの、あるいはケイ素系高分子化合物または別途添加した感光剤に光反応を生じさせて、この光反応が引き金となって昇華性有機金属錯体を分解または変性して昇華性を消失または抑制するものであればよい。具体的には、電子線などを露光光4として用いることができる。また、露光光4の露光量を制御して感光層の面内あるいは膜厚方向に露光量の傾斜を設けることによって、G I型の光導波路を形成することもできる。さらに複数の露光ビームの干渉などを利用することによって、感光層2内に干渉縞を形成して、フォトニックバンドや干渉鏡を形成してもよい。

【0038】昇華性有機金属錯体の吸収波長の光を露光光4として用いれば、この錯体を露光により直接分解することができる。例えば、Al(AA)<sub>3</sub>は280nm付近にピークをもつ吸収を示し、Zr(AA)<sub>3</sub>は300nm付近にピークをもつ吸収を示すため、300nm付近の紫外光を照射してパターン露光を行なうことによって露光部の金属錯体を分解することができる。また、Ru(AA)<sub>3</sub>などの可視光領域に吸収を有する金属錯体は、例えばケイ素系高分子化合物としてポリシランなどの紫外光領域に強い吸収を有するものを用いる場合に、ケイ素系高分子化合物の吸収に阻害されることなく、金属錯体を効率的に光分解することが可能である。また光分解を促進するために種々の増感剤を用いてもよい。各種増感色素を用いることが可能であり、その配合量は、ケイ素系高分子化合物に対して0.1～5%程度とすることができる。

【0039】本発明のパターン形成方法において、昇華性有機金属錯体は、露光に起因して分解すればよく、必ずしも上述したように露光により直接分解する必要はない。光を照射することによって、まずケイ素系高分子化合物や他の感光性添加剤が光反応して光反応生成物を生じ、この光反応生成物が前述の昇華性有機金属錯体と反応して錯体の分解が引き起こされてもよい。例えば、Al(AA)<sub>3</sub>などのアセチルアセトナト錯体は、シラノール基やフェノール性水酸基などの水酸基によって配位子交換反応を起こす。そこで、ケイ素系高分子化合物や感光性添加剤として、このような水酸基を露光による光反応の結果生じるものを用いれば、水酸基が昇華性有機金属錯体を良好に分解して、その昇華性を消失させることができる。

【0040】例えば、ポリシラン類は光酸化によってシラノール基を生成し、ポリシラン類やポリシロキサン類のヒドロ基は、光反応によって効率的にシラノール基を生成する。また同じくポリシラン類やポリシロキサン類の側鎖に導入されたアルコキシ基は、加熱あるいは酸触媒などの存在下、シラノール基を生成する。この場合、酸触媒などとしては、上述したような光酸発生剤などが用いられる。

【0041】こうしたメカニズムで昇華性有機金属錯体の昇華性を消失させ得るポリシラン類としては、例えば、ポリジイソプロポキシシラン、ポリジターシャリプトキシシラン、ポリイソプロポキシメチルシラン、ポリターシャリプトキシメチルシラン、ポリターシャリプトキシシラン、ポリメチルシラン、およびポリフェニルシランが挙げられ、ポリシロキサン類としては、ポリジイソプロポキシシロキサン、ポリジターシャリプトキシシロキサン、ポリイソプロポキシメチルシロキサン、ポリターシャリプトキシメチルシロキサン、ポリターシャリプトキシシロキサン、ポリメチルシロキサン、およびポリフェニルシロキサンが挙げられる。

【0042】また、上述したメカニズムで昇華性有機金属錯体の昇華性を消失させる感光性添加剤としては、例えば、光酸発生剤とターシャリプトキシベンゼンなどのフェノール誘導体やイソプロポキシジフェニルシランなどのシラノール誘導体などとの混合物等が挙げられる。こうした感光性添加剤を配合する場合には、その配合量はケイ素系高分子化合物に対して1～5%程度とすることが望まれる。

【0043】なお、ターシャリプトキシ基を側鎖に有するポリシラン類およびポリシロキサン類は、光酸発生剤などの潜在性触媒と組み合わせて用いることが好ましい。有機基は残留した場合には伝搬損失を増大させるおそれがあるが、膜収縮やひび割れを防ぐので厚膜を作製する際などには有機基は有効である。こうした場合、フッ素化した有機基を用いることによって、伝搬損失の増大をある程度抑制することができる。同様の理由から、成膜性を向上させる目的でポリイミドなどの有機ポリマーを添加する場合も、フッ素かポリイミドなどのフッ素化合物を用いることが望まれる。

【0044】上述したようなパターン露光を施すことによって、感光層の露光部においては、昇華性有機金属錯体の変性して感光層に潜像が形成される。すなわち、感光層の露光部では昇華性有機金属錯体の昇華性が低減され、場合によっては露光部における昇華性は消失する。

【0045】こうして潜像が形成された感光層2に対し加熱乾燥を行なうことによって、図1(b)に示すように未露光部2bの昇華性有機金属錯体5は、昇華して感光層2から除去される。ここでの加熱乾燥は、昇華性有機金属錯体の性状に応じて決定されることが好ましいが、一般に昇華温度より高く、分解温度以下に設定さ

れ、1分～5時間程度行なうことが好ましく、5分～1時間程度行なうことがより好ましい。加熱乾燥に当たっては、昇華性有機金属錯体を熱分解などさせることなく昇華させることが必要である。したがって、昇華温度が錯体の熱分解温度以下となるように、1 torr 以下程度の真空条件下で加熱乾燥を行なうことが最も好ましい。

【0046】なお、感光層の露光部2aに昇華性を維持した金属錯体が残留している場合には、これも同様にして除去される。その後、必要に応じて用いた露光源や紫外光源等を感光層2全面に照射する全面露光、あるいは200～500℃程度の加熱などの処理を施して、図1(c)に示すように感光層を無機化してもよい。これによって、錯体の分解物をケイ素系高分子化合物からなるマトリックスへ良好に定着させたり、ケイ素系高分子化合物マトリックスを無機化して光学特性を向上させることができる。例えば、ケイ素系高分子化合物マトリックスとしてポリシラン類を用いた場合には、全面露光と加熱乾燥とを行なうことによって、SiO<sub>2</sub> 類似構造への無機化が進行する。

【0047】この工程を行なうことによって、昇華性有機金属錯体が分散するマトリックスが、多孔質ではない緻密な樹脂膜となるために、加工精度がよく微細なパターンも形成可能となる。

【0048】以上のように、本発明のパターン形成方法を用いることによって、ケイ素酸化物薄膜に他の金属元素がドーブされてなるパターンを簡便に形成することができる。パターン状に形成された金属酸化物薄膜に対しRIE工程によりプラズマエッチングを行なった場合には、含有される金属種によってエッチング耐性が異なるため、このパターンをエッチングマスクとして用いることができる。こうして、パターンの下層に設けられた被加工薄膜を、形成したパターン通りのポジあるいはネガ像にエッチングすることができ、半導体微細加工に用いられる表面イメージング法への応用が可能である。

【0049】図2には、こうした方法の一例を模式的に表わす工程断面図を示す。まず、図2(a)に示すように、基材1上に微細加工の対照となる薄膜(被加工薄膜)6、および上述したような感光層2を順次形成し、所定のパターンを有するマスク3を介して露光4を照射してパターン露光を行なう。被加工薄膜6の材質は特に限定されず、例えばスピコーティング法、ディップコーティング法、CVD法、およびスパッタリング法等を用いて0.1～10μm程度の膜厚で形成することができる。次いで、加熱乾燥、必要に応じて後処理を行なって被加工薄膜6上の感光層2にパターンの潜像を形成する。しかる後、この潜像が形成された感光層2をエッチングマスクとして用いて、図2(b)に示すように適切なエッチング方法によりプラズマ7でエッチングすることによって、図2(c)に示すように微細加工された

被加工薄膜6aが得られる。エッチング方法としては加工精度が優れている点からドライエッチング法が好ましく、さらには異方性ドライエッチング法が好ましい。

【0050】あるいは、本発明のパターン形成方法によって形成された金属酸化物薄膜パターンを用いて、微細な金属配線パターンを形成することも可能である。感光層中に含有される金属種がPd、Pt、Rh、またはRuの場合には、無電解めっきの触媒作用を有するので、次のようにして金属配線パターンを形成することができる。すなわち、前述の図1(c)に示したようなケイ素酸化物薄膜中にこれらの金属種が含有された部分と含有されない部分とからなるパターンを、めっき浴に浸漬させることによって、金属種が含有されている部位では、この金属種が触媒となってケイ素酸化物薄膜の表面が無電解めっきされる。この場合、めっき浴は前述の金属種によって無電解めっきが進行するものであれば、任意のものが用いられる。一方、上記金属種が含有されない、あるいは非常に少ない部位は無電解めっきされず、これによって図3に示すような金属配線パターン9を形成することができる。このように金属配線パターンを形成する場合には、ケイ素酸化物薄膜は必ずしも無機化させる必要はない。

【0051】また、配線パターンがあまり微細でない場合には、ケイ素系高分子化合物と昇華性有機金属錯体との混合溶液を塗布して感光層を形成する代わりに、ケイ素系高分子化合物の微粒子からなる多孔質膜を形成し、この多孔質膜に昇華性有機金属錯体の溶液を含浸させるなどして吸着させたものを用いてもよい。また、こうした微粒子として、金属酸化物微粒子を用いることもできる。

【0052】本発明を用いると、以上述べたように伝搬損失が小さく、耐熱性に優れた微細屈折率パターンなどの金属酸化物薄膜パターンを、簡便に形成することが可能となる。

【0053】

【発明の実施の形態】以下に本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。なお、以下の例は具体的に説明するためのものであって、本発明の実施態様や発明範囲を限定するものではない。

(実施例1) 本実施例では、光導波路幅20μm、分岐導波路のピッチ250μmの2分岐導波路パターンを有するフォトマスクを用いて、本発明の方法により20×1μmの矩形断面を有する2分岐光導波路素子を製造した。

【0054】まず、昇華性有機金属錯体としてのZr(AA)<sub>4</sub>を、ケイ素系高分子化合物としてのポリジソプロポキシシロキサンに対して10wt%の割合で混合し、この混合物をトルエンに溶解してトルエン溶液を調製した。得られたトルエン溶液をガラス基板上にスピコーティング法によって塗布し、100℃で1分加熱

10

20

30

40

50

することにより溶媒を除去して、膜厚約1  $\mu\text{m}$ の感光層を作製した。

【0055】得られた感光層に上述したフォトリソマスクを用いて波長300 nmの紫外光を照射（照射量：1 W/cm<sup>2</sup>）して、潜像を形成した。照射後、感光層の露光部においては、Zr (AA)<sub>4</sub>に起因する300 nm付近の吸収が消失したのを確認した。

【0056】潜像が形成された感光層は、150℃、10<sup>-2</sup> torrで1時間、真空加熱乾燥を行なった。次いで、波長300 nmの紫外光で全面露光（照射量：1 W/cm<sup>2</sup>）し、さらに450℃で30分間加熱することにより、コア層を形成した。得られたコア層の上面にポリシラザン溶液をスピコートし、450℃で30分間加熱することにより上部クラッド層を形成して光導波路素子を得た。

【0057】作製した光導波路素子においては、露光部と未露光部との屈折率差が3.2%であった。波長670 nmでの伝送損失は、0.06 dB/cmと比較的良好な値を示し、空气中で450℃、5時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことから、十分な耐熱性を有していることがわかった。さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

（実施例2）ケイ素系高分子化合物としてポリジイソプロポキシシランを用いた以外は、前述の実施例1と同様にして光導波路を作製した。

【0058】作製した光導波路素子においては、露光部と未露光部との屈折率差が3.4%であった。波長670 nmでの伝送損失は、0.07 dB/cmと比較的良好な値を示し、空气中で450℃、5時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことから、十分な耐熱性を有していることがわかった。さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

（実施例3）昇華性有機金属錯体として、Zr (AA)<sub>4</sub>の代わりにそれぞれ、Al (AA)<sub>3</sub>、In (AA)<sub>3</sub>、La (AA)<sub>3</sub>、Mg (AA)<sub>2</sub>、およびTh (AA)<sub>4</sub>を用いた場合は、前述の実施例1と同様にして光導波路素子を作製した。

【0059】作製した光導波路素子は、露光部と未露光部との屈折率差が3%以上あり、伝送損失は波長670 nmおよび1.3  $\mu\text{m}$ において、いずれも0.1 dB/cm以下の良好な光伝送特性を示した。また、空气中で450℃、5時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことから、十分な耐熱性を有していることがわかった。さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

（実施例4）昇華性有機金属錯体として、Zr (AA)<sub>4</sub>の代わりにそれぞれ、In (AA)<sub>3</sub>、La (AA)<sub>3</sub>、Mg (AA)<sub>2</sub>、およびTh (AA)<sub>4</sub>を用いた場合は、前述の実施例2と同様にして光導波路素子を作製した。

【0060】作製した光導波路素子は、露光部と未露光部とでの屈折率差が3%以上あり、伝送損失は波長670 nmおよび1.3  $\mu\text{m}$ において、いずれも0.1 dB/cm以下の良好な光伝送特性を示した。また、空气中で450℃、5時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことから、十分な耐熱性を有していることがわかった。さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

（実施例5）昇華性有機金属錯体としてZr (AA)<sub>4</sub>の代わりにAl (AA)<sub>3</sub>を用いた以外は、前述の実施例1と同様にして光導波路素子を作製した。

【0061】作製した光導波路素子は、露光部と未露光部とでの屈折率差が1%以上あり、伝送損失は波長670 nmおよび1.3  $\mu\text{m}$ において、いずれも0.1 dB/cm以下の良好な光伝送特性を示した。また、空气中で450℃、5時間加熱後も特性にほとんど変化がなかったことから、十分な耐熱性を有していることがわかった。さらに、導波路パターンと基板との熱膨張率の差も小さいことが確認された。

（実施例6）本実施例においては、膜厚方向の微細屈折率分布パターンを形成した。

【0062】昇華性有機金属錯体としてのAl (AA)<sub>3</sub>を、ケイ素系高分子化合物としてのポリジイソプロポキシシロキサンに対して10 wt %の割合で混合し、この混合物をトルエンに溶解してトルエン溶液を調製した。得られたトルエン溶液をガラス基板上にスピコティング法によって塗布し、100℃で1分程度加熱することにより溶媒を除去して膜厚約5  $\mu\text{m}$ の感光層を作製した。

【0063】光源として波長266 nmのレーザー光を用い、2軸のビーム光をそれぞれ感光層の両面から基板に対して入射角60°、ビーム光軸の交差角120°で入射させて露光した。なお、照射スポット径は約100  $\mu\text{m}$ とした。

【0064】露光後の感光層は、150℃、10<sup>-2</sup> torrで1時間真空加熱乾燥した。真空加熱乾燥後、波長300 nmの紫外光で全面露光（照射量：1 W/cm<sup>2</sup>）し、さらに450℃で30分間加熱した。

【0065】得られた膜の照射部位におけるアルミニウム元素のDepth ProfileをXPS測定により測定した。その結果、照射部位の膜厚方向に周期的なアルミニウム元素含有率の変化が観測され、感光層の膜厚方向にも屈折率分布を形成できることがわかった。

（実施例7）本実施例においては、表面イメージング法により微細パターンを形成した。

【0066】昇華性有機金属錯体としてのPt (AA)<sub>2</sub>を、ケイ素系高分子化合物としてのポリジイソプロポキシシロキサンに対して10 wt %の割合で混合し、この混合物をトルエンに溶解してトルエン溶液を調製した。

【0067】一方、シリコン基板上に膜厚 $0.7\mu\text{m}$ の架橋ノボラック樹脂膜を形成し、この樹脂膜上に前述のトルエン溶液をスピンコーティング法によって塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で1分程度加熱することにより溶媒を除去して膜厚約 $0.1\mu\text{m}$ の感光層を作製した。

【0068】作製した感光層に $0.5\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターン用のフォトマスクを用いて波長 $300\text{nm}$ の紫外光を照射（照射量： $1\text{W}/\text{cm}^2$ ）して、潜像を形成した。

【0069】潜像が形成された感光層は、 $150^\circ\text{C}$ 、 $10^{-2}\text{torr}$ で1時間真空加熱乾燥してパターンを形成した。このパターン形成した薄膜を塩素ガスを用いた反応性イオンエッチングによりドライエッチング処理して、ノボラック樹脂膜を微細加工を行なった。その結果、約 $0.5\mu\text{m}$ のラインアンドスペースでノボラック樹脂膜をパターンニングすることができた。

（実施例8）本実施例においては、微細金属配線パターンを形成した。

【0070】昇華性有機金属錯体としてのPt(AA)<sub>2</sub>を、ケイ素系高分子化合物としてのポリジイソプロポキシシロキサンに対して10wt%の割合で混合し、この混合物をトルエンに溶解してトルエン溶液を調製した。得られたトルエン溶液をガラス基板上にスピンコーティング法によって塗布し、 $100^\circ\text{C}$ で1分程度加熱することにより溶媒を除去して膜厚約 $1\mu\text{m}$ の感光層を作製した。

【0071】作製した感光層に $5\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターン用のフォトマスクを用いて波長 $300\text{nm}$ の紫外光を照射（照射量： $1\text{W}/\text{cm}^2$ ）して、潜像を形成した。

【0072】潜像が形成された感光層は、 $150^\circ\text{C}$ 、 $10^{-2}\text{torr}$ で1時間真空加熱乾燥してパターンを形成した。このパターン形成した薄膜を、ニッケル無電界メッキ浴に浸漬して、Ptを含有したパターン部位に膜厚 $1\mu\text{m}$ のニッケル薄膜を析出させたところ、良好なニッケル電極パターンが形成された。

\*

\*（実施例9）まず、ガラス基板上にシリカ微粒子（平均粒子径約 $20\text{nm}$ ）をスキージ印刷法によって厚さ $1\mu\text{m}$ に塗布して多孔質膜を形成し、この多孔質膜にPt(AA)<sub>2</sub>を吸着させて感光層を形成した。こうして得られた感光層を用いた以外は、前述の実施例8と同様にしてパターン形成を行ったところ、良好なニッケル電極パターンが形成された。

【0073】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、伝搬損失が小さく、耐熱性に優れた無機系の光導波路やフォトニックバンド、干渉鏡などの屈折率分布を形成し得る、金属酸化物薄膜パターンを簡便に形成する方法およびこれに用いられるパターン形成用組成物が提供される。

【0074】本発明は、半導体微細加工プロセスに用いられる表面イメージング法や金属配線パターン形成などにも極めて好適に用いることができ、その工業的価値は絶大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のパターン形成方法の一例を模式的に表わす工程断面図。

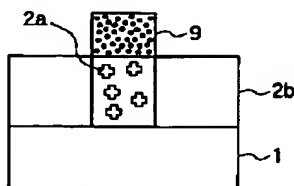
【図2】本発明のパターン形成方法の他の例を模式的に表わす工程断面図。

【図3】本発明の方法により形成された金属配線パターンの一例を模式的に表わす断面図。

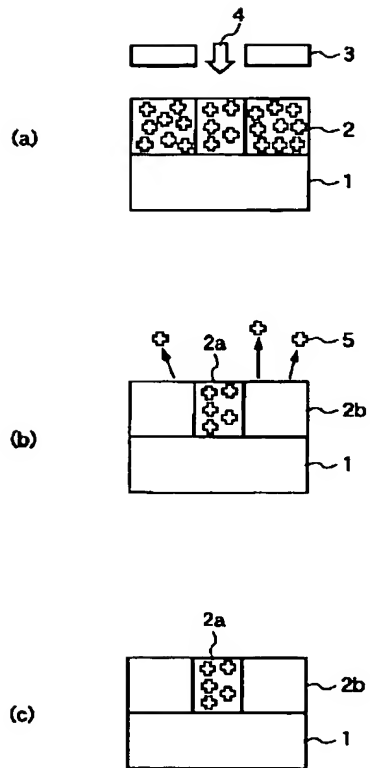
【符号の説明】

- 1…基材
- 2…感光層
- 2a…露光部
- 2b…未露光部
- 3…マスク
- 4…露光光
- 5…昇華性有機金属錯体
- 6…被加工薄膜
- 7…プラズマ
- 9…金属配線パターン

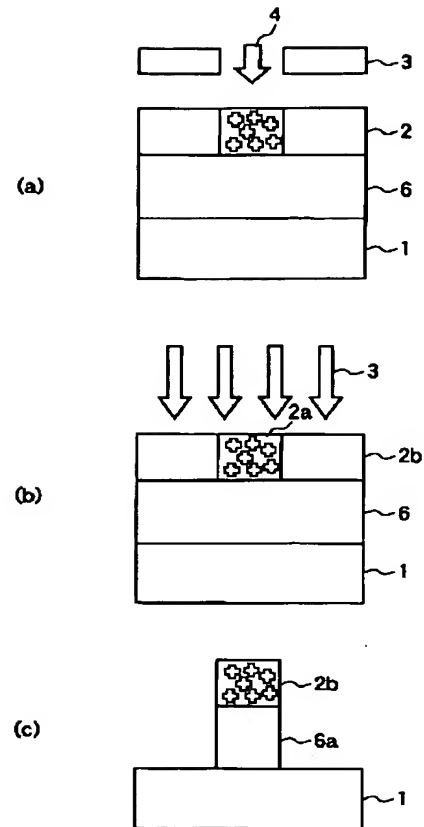
【図3】



【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 早瀬 修二  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

Fターム(参考) 2H025 AA10 AB14 AB16 AB17 AB20  
AC01 AD01 CB32 CB33 CC20  
FA12 FA14 FA28  
2H047 AA03 EE02 EE04 EE05 EE21  
EE22 EE24 GG05  
2H096 AA25 AA26 BA01 BA20 EA02  
FA01 HA27 HA30

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**